

METHOD FOR PRODUCING COUPLER, SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL, AND DYE

Publication number: JP2003005330

Publication date: 2003-01-08

Inventor: IKESU SATORU; NOGI KYOKO; SUZUKI TAKASHI; CHIN ZURIYUU

Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND

Classification:

- international: G03C7/36; C07D231/22; C07D233/74; C07D487/04; C09B55/00; C09B57/00; G03C7/32; G03C7/38; G03C7/36; C07D231/00; C07D233/00; C07D487/00; C09B55/00; C09B57/00; G03C7/32; G03C7/38; (IPC1-7): G03C7/36; C07D233/74; C07D487/04; C09B55/00; C09B57/00; G03C7/38

- european: C07D231/22; C07D233/74; C07D487/04; G03C7/32B; G03C7/38H2N4

Application number: JP20010183165 20010618

Priority number(s): JP20010183165 20010618

Also published as:

EP1271240 (A2)

EP1271240 (A3)

EP1271240 (B1)

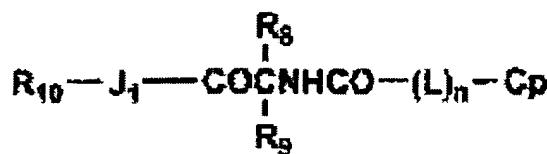
[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003005330

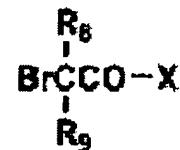
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide color photographic sensitive material containing a coupler having good solubility in organic solvents (high and low boiling point organic solvents) and to provide a method for producing a coupler which ensures superior color reproducibility of a formed dye image.

SOLUTION: In the method for producing a coupler, a coupler of formula (1) is produced using a compound of formula (5) as a starting material.

式(1)



式(5)



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-5330

(P2003-5330A)

(43)公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 C 7/36

C 0 7 D 233/74

487/04

C 0 9 B 55/00

識別記号

1 3 9

F I

C 0 3 C 7/36

C 0 7 D 233/74

487/04

C 0 9 B 55/00

A

マークト^{*}(参考)

2 H 0 1 6

4 C 0 5 0

4 H 0 5 6

E

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 47 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願2001-183165(P2001-183165)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(22)出願日

平成13年6月18日 (2001.6.18)

(72)発明者 池洲 悟

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 野木 京子

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 鈴木 陸嗣

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 カプラーの製造方法、ハロゲン化銀カラー写真感光材料および色素

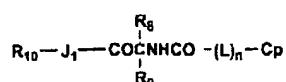
(57)【要約】

【課題】 有機溶媒（高沸点有機溶媒及び低沸点有機溶媒）に対する溶解性が良好なカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料、形成された色素画像の色再現性に対し優れたカプラーの製造方法の提供。

【解決手段】 下記一般式(5)で表される化合物を原料とし下記一般式(1)で表されるカプラーを製造することを特徴とするカプラーの製造方法。

【化1】

一般式(1)



【化2】

一般式(5)

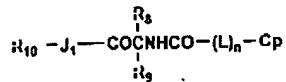


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(5)で表される化合物を原料とし下記一般式(1)で表されるカプラーを製造することを特徴とするカプラーの製造方法。

【化1】

一般式(1)



(式中、 R_8 は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基、 R_9 はアルキル基、アリール基または複素環基、 R_{10} はアルキル基、アリール基または複素環基、 J_1 は $-O-$ または $-NR_{11}-$ 、 R_{11} は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基、 L は2価の連結基、 n は0または1、 Cp はカプラー残基を表す。)

【化2】

一般式(5)



(式中、 R_8 、 R_9 は一般式(1)における R_8 、 R_9 と同義であり、 X はハロゲン原子を表す。)

【請求項2】 下記一般式(2)～下記一般式(4)から選ばれる少なくとも1種のカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化3】

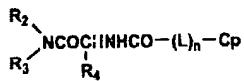
一般式(2)



(式中、 Ar はアリール基または複素環基、 R_1 はアルキル基、アリール基または複素環基、 L は2価の連結基、 n は0または1を表し、 Cp はカプラー残基を表す。)

【化4】

一般式(3)



(式中、 R_2 、 R_3 および R_4 はアルキル基、アリール基または複素環基、 L は2価の連結基、 n は0または1、 Cp はカプラー残基を表す。)

【化5】

一般式(4)

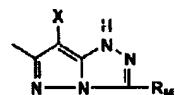


(式中、 R_5 は炭素数5以上の無置換アルキル基、 R_6 は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基、 R_7 はアルキル基、アリール基又は複素環基、 J_2 は $-O-$ または $-NR_{11}-$ を表し、 R_{11} は一般式(1)における R_{11} と同義である。 L は2価の連結基、 n は0または1、 Cp はカプラー残基を表す。)

【請求項3】 前記一般式(1)におけるカプラー残基が下記一般式(6)で表されることを特徴とする請求項1に記載のカプラーの製造方法。

【化6】

一般式(6)



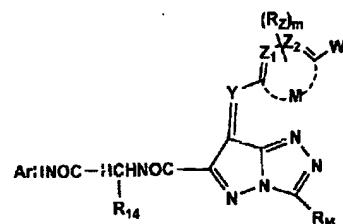
(式中、 X は水素原子、ハロゲン原子または発色現像主薬の酸化体とカップリングし脱離する基を表し、 R_M は一価の置換基を表す。)

【請求項4】 前記一般式(2)、前記一般式(3)又は前記一般式(4)におけるカプラー残基 Cp が前記一般式(6)で表されることを特徴とする請求項2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項5】 下記一般式(7)、下記一般式(8)又は下記一般式(9)で表されることを特徴とする色素。

【化7】

一般式(7)

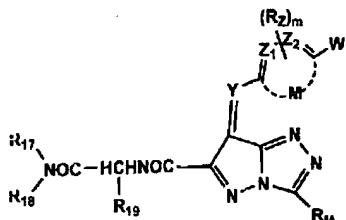


(式中、 W は $-NR_xR_y$ 、 $-OH$ または $-OZ$ を表し、 R_x および R_y はそれぞれアルキル基またはアリール基、 Z はアルカリ金属イオンまたは第四級アンモニウムイオンを表す。 R_z は水素原子、ハロゲン原子または一価の置換基、 m は1～3の整数を表す。 Z_1 および Z_2 はそれぞれ窒素原子またはC(R_{27})を表す。 R_{27} は一価の置換基を表す。 M は Z_1 、 Z_2 、それに隣接する炭素原子とともに5～6員の芳香族炭素環又は芳香族ヘテロ環を構成するのに必要な原子群を表す。 Y は窒素原子又はC(R_{28})を表し、 R_{28} は水素原子またはアルキル基、アリール基、 R_{14} は一価の置換基である。 Ar は一般式(2)に

おける Ar と同義、R₁₄ は一般式 (2) における R₁ と同義である。)

【化8】

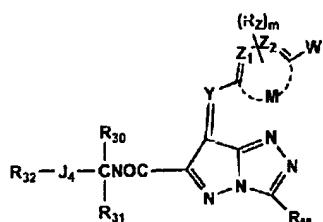
一般式(8)



(式中、Wは-NR_xR_y、-OHまたは-OZを表し、R_xおよびR_yはそれぞれアルキル基またはアリール基、Zはアルカリ金属イオンまたは第四級アンモニウムイオンを表す。R_zは水素原子、ハロゲン原子または一価の置換基、mは1～3の整数を表す。Z₁およびZ₂はそれぞれ窒素原子またはC (R₂₇)を表し、R₂₇は一価の置換基を表す。MはZ₁、Z₂およびそれに隣接する炭素原子とともに5～6員の芳香族炭素環又は芳香族ヘテロ環を構成するに必要な原子群を表す。Yは窒素原子、C R₂₈を表し、R₂₈は水素原子、アルキル基またはアリール基、R_mは一価の置換基である。R₁₇、R₁₈、R₁₉は一般式 (3) における R₂、R₃、R₄ とそれぞれ同義である。)

【化9】

一般式(9)



(式中、Wは-NR_xR_y、-OHまたは-OZを表し、R_xおよびR_yはそれぞれアルキル基またはアリール基、Zはアルカリ金属イオンまたは第四級アンモニウムイオンを表す。R_zは水素原子、ハロゲン原子または一価の置換基、mは1～3の整数を表す。Z₁およびZ₂はそれぞれ窒素原子またはC (R₂₇)を表す。R₂₇は一価の置換基を表す。MはZ₁、Z₂およびそれに隣接する炭素原子とともに5～6員の芳香族炭素環又は芳香族ヘテロ環を構成するに必要な原子群を表す。Yは窒素原子又はC R₂₈を表し、R₂₈は水素原子、アルキル基またはアリール基、R_mは一価の置換基である。R₃₀、R₃₁、R₃₂、J₄は一般式 (4) における R₅、R₆、R₇、J₂ とそれぞれ同義である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料のカプラーとして有用な化合物の安価な製造方法に関し、該製造方法で得られた新規なバラスト基を有するカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、また、本発明は特に分光吸収特性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料用色素に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単にカラー写真感光材料、感光材料ともいう）においてカプラーを写真乳剤層に添加するために、カプラー分子中に親油性のバラスト基を導入し、高沸点有機溶媒に溶解した後、ゼラチンで代表される親水性コロイド中に乳化分散して添加する方法が有用である。

【0003】カプラーに要求される基本的性質としては、高沸点有機溶媒等に対する溶解性が大きいこと、ハロゲン化銀乳剤中の分散性及び分散安定性が良好で容易に析出しないこと、分光吸収特性に優れ色調が良好で広範な色再現域における鮮明な色素画像が形成されること、得られる色素画像が光、熱、温度等に対して堅牢なこと及び安価な原料から簡単な製造方法で再現性が良く、しかも高収率で得られるカプラーの製造方法等が求められていた。

【0004】これらの性能におよぼすバラスト基の役割は大きく、例えば特公昭44-3660号、同48-25655号、同48-25932号、同48-25934号、同49-16057号、同51-40804号、特開昭47-4481号、同49-8228号、同50-19435号、同51-126831号、同52-86333号、同56-30126号、同57-146251号、同58-42045号、同59-177557号、同60-24547号、特開平9-281672号、米国特許2,908,573号、同2,920,961号、同3,227,544号等に特定のバラスト基が提案されている。

【0005】しかしながら、これらのバラスト基も前記性能を満足するには未だ不十分である。

【0006】特にピラゾロトリアゾールタイプのシアンカプラーは高沸点有機溶媒に対する溶解性、高濃度域での良好な色再現性、安価な原料から簡単な製造方法で再現性が良く、しかも高収率で目的とするカプラーを得るという点で更なる改良が求められていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題を鑑みて為されたものであり、本発明の第1の目的は、安価な原料から容易に高収率、かつ、再現性良く製造できるカプラーの製造方法を提供することにある。

【0008】本発明の第2の目的は、有機溶媒（高沸点有機溶媒及び低沸点有機溶媒）に対する溶解性が良好なカプラーを含有するカラー写真感光材料を提供することにある。

【0009】本発明の第3の目的は、形成された色素画像の色再現性に対し優れた堅牢性を有するカラー感光材料を提供することにある。

【0010】本発明の第4の目的は、充分な発色色素濃度が得られ、かつ形成される発色色素の分光吸収特性が良好で、しかも高濃度域でも良好な分光吸収特性を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料用色素を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成することができる。

【0012】1. 前記一般式(5)で表される化合物を原料とし前記一般式(1)で表されるカプラーを製造することを特徴とするカプラーの製造方法。

【0013】2. 前記一般式(2)～前記一般式(4)から選ばれる少なくとも1種のカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0014】3. 前記一般式(1)におけるカプラー残基が前記一般式(6)で表されることを特徴とする前記1に記載のカプラーの製造方法。

【0015】4. 前記一般式(2)、前記一般式(3)又は前記一般式(4)におけるカプラー残基C_Pが前記一般式(6)で表されることを特徴とする前記2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0016】5. 前記一般式(7)、前記一般式(8)又は前記一般式(9)で表されることを特徴とする色素。

【0017】以下、本発明について更に詳細に詳述する。先ず、本発明の前記一般式(1)で表されるカプラーについて詳細に説明する。

【0018】一般式(1)において、R₈は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、R₉はアルキル基、アリール基、複素環基を表し、R₁₀はアルキル基、アリール基および複素環基を表し、J₁は-O-または-NR₁₁-を表し、R₁₁は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、Lは2価の連結基、nは0または1を表し、C_Pはカプラー残基を表す。

【0019】一般式(1)において、R₈、R₉、R₁₀のアルキル基、アリール基または複素環基の代表例としては、アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソブロピル基、ブチル基、ドデシル基等を挙げることができる。

【0020】アリール基としては、フェニル基を挙げることができる。複素環基としては、5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリジニル基等を挙げることができる。

【0021】一般式(1)において、R₈、R₉、R₁₀は

さらに置換基を有してもよく、これらの置換基としては特に限定されないが、代表例としては、例えアルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホニアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子、シクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシ、ヒドロキシ、メルカブト、ニトロ、スルホ等の各基、スピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等も挙げられる。

【0022】R₁₁の表すアルキル基、アリール基または複素環基としては、前記R₈、R₉、R₁₀と同様の基を挙げることができる。

【0023】一般式(1)において、Lは2価の連結基を表し、好ましくはアルキレン基、アリーレン基である。

【0024】一般式(1)において、nは0または1を表し、好ましくは0である。一般式(1)において、C_Pはカプラー残基を表し、C_Pで表されるカプラー残基において、イエローカプラー残基の代表例としては、例え、米国特許2,298,443号、同2,407,210号、同2,875,057号、同3,048,194号、同3,447,928号及び“ファルプクプラー・アイネ・リテラトウルユウバージヒト・アグファ・ミッタイルング(バンドII)”Farbkuppler eine Literatur übersicht Agfa Mitteilung (BandII) 112～126頁(1961年)等に記載されている。

【0025】これらのうちアシルアセトアニリド類イエローカプラー、例えベンゾイルアセトアニリドカプラー又はピロイルアセトアニリドカプラーが好ましい。

【0026】マゼンタカプラー残基の代表例としては、例え、米国特許2,369,489号、同2,343,708号、同2,311,082号、同2,600,788号、同2,908,573号、同3,062,653号、同3,152,896号、同3,519,429号、同3,725,067号、同4,540,654号、特開昭59-162548号及び前記Agfa Mitteilung (BandII) 126～156頁(1961年)等に記載されている。

【0027】これらのうち、ピラゾロンマゼンタカプラー又はピラゾロアゾールマゼンタカプラー(例え、ピラゾロアゾールマゼンタカプラー、ピラゾロトリアゾールマゼンタカプラー等)類が好ましい。

【0028】シアンカプラー残基の代表例としては、例えば、米国特許2,367,531号、同2,423,730号、同2,772,162号、同2,895,826号、同3,002,836号、同3,034,892号、同3,041,236号、特開昭64-554号及び前記Agfa Mitteilung (Band I) 156~175頁(1961年)等に記載されている。

【0029】これらのうちフェノール類シアンカプラー、ナフトール類シアンカプラー、ピロロトリアゾール類シアンカプラーまたはピラゾロトリアゾール類シアンカプラーが好ましい。

【0030】一般式(1)において、Cpで表されるカプラー残基の中で、ピラゾロトリアゾール類がカプラー残基としてより好ましく、前記一般式(6)で表されるカプラー残基であることが特に好ましい。

【0031】一般式(6)において、Xは水素原子、ハロゲン原子または発色現像主薬の酸化体と反応して脱離する基を表す。

【0032】Xの表す発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる原子、基としては、例えば水素原子、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、弗素原子等)、アルキレンオキシ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、複素環チオ、アルキルオキシカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、各々塩素原子で結合した含塩素複素環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル等の各基が挙げられるが、これらの中で、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基である。

【0033】一般式(6)において、Rmは一価の置換基を表す。Rmの表す一価の置換基としては特に制限はないが、代表例としては、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子、シクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシ、ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、スルホ等の各基及びスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等が挙げられる。

【0034】より、具体的には、Rmで表されるアルキル基としては、炭素数1~32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

【0035】Rmで表されるアリール基としては、フェニル基が好ましい。アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【0036】Rmで表されるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は前記Rmで表されるアルキル基、アリール基が挙げられる。

【0037】Rmで表されるアルケニル基としては、炭素数2~32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3~12、特に5~7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

【0038】Rmで表されるシクロアルケニル基としては、炭素数3~12、特に5~7のものが好ましい。スルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；Rmで表されるスルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；Rmで表されるホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；Rmで表されるアシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；Rmで表されるカルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；Rmで表されるスルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；Rmで表されるアシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等；Rmで表されるカルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；Rmで表されるウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；Rmで表される複素環基としては5~7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリ基、1-テトラゾリジニル基等；Rmで表される複素環オキシ基としては、5~7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3,4,5,6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；Rmで表される複素環チオ基としては、5~7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基等；Rmで表されるシロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチル

シロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等； R_m で表されるイミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等； R_m で表されるスピロ化合物残基としてはスピロ[3,3]ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビシクロ[2,2,1]ヘプタン-1-イル、トリシクロ[3,3,1,1,3⁷]デカン-1-イル、7,7-ジメチルビシクロ[2,2,1]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

【0039】 R_m の表す置換基としてはアルキル基、アリール基が好ましく、アリール基が特に好ましい。

【0040】次に、前記一般式(2)～前記一般式(4)で表されるカプラーについて説明する。

【0041】前記一般式(2)において、 A_r はアリール基または複素環基を表す。 A_r で表されるアリール基としては、フェニル基またはナフチル基を挙げることができる。

【0042】 A_r で表される複素環基としては5～7員ものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾニル基等を挙げることができる。

【0043】 A_r で表されるアリール基、複素環基はさらに置換基を有してもよく、これらの置換基としては特に制限はないが、代表例としては、一般式(1)における R_8 、 R_9 、 R_{10} の置換基として挙げた同様の置換基が挙げられる。

【0044】一般式(2)において、 R_1 は好ましくはアルキル基、アリール基であり、さらに好ましくはアルキル基であり、無置換アルキル基が最も好ましい。

【0045】一般式(2)において、 L は2価の連結基を表し、好ましくはアルキレン基、アリーレン基であり、 n は0または1を表し、好ましくは0である。

【0046】一般式(2)において、 C_p で表されるカプラー残基の中で、ピラゾロトリアゾール類がカプラー残基として好ましく、前記一般式(6)で表されるカプラー残基であることがより好ましい。

【0047】次に、一般式(3)で表されるカプラーについて詳細に説明する。一般式(3)において、 R_2 、 R_3 、 R_4 はアルキル基、アリール基または複素環基を表し、これらの代表例としては、一般式(1)における R_8 、 R_9 、 R_{10} と同様の基を例として挙げができる。

【0048】一般式(3)において、 R_2 、 R_3 、 R_4 は好ましくはアルキル基、アリール基である。

【0049】一般式(3)において、 R_4 は好ましくはアルキル基、アリール基であり、より好ましくはアルキル基であり、無置換アルキル基であるのが最も好まし

い。

【0050】一般式(3)において、 L は2価の連結基を表し、好ましくはアルキレン基、アリーレン基であり、 n は0または1を表し、好ましくは0である。

【0051】一般式(3)において、 C_p はカプラー残基を表し、 C_p で表されるカプラー残基としては一般式(1)における C_p の表すカプラー残基と同様な基を挙げることができる。

【0052】一般式(3)において、 C_p で表されるカプラー残基の中で、ピラゾロトリアゾール類がカプラー残基として好ましく、前記一般式(6)で表されるカプラー残基であることがより好ましい。

【0053】次に、一般式(4)で表されるカプラーについて説明する。一般式(4)において、 R_5 は炭素数5以上の無置換アルキル基を表し、分岐であっても直鎖であってもよく、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、1,1,3-トリメチルブチル基を挙げることができる。

【0054】一般式(4)において、 R_6 は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、 R_6 の表すアルキル基、アリール基および複素環基の代表例としては、一般式(1)における R_8 、 R_9 、 R_{10} と同様の基を挙げることができる。

【0055】一般式(4)において、 R_6 は好ましくは水素原子、アルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

【0056】一般式(4)において、 R_7 は好ましくはアルキル基、アリール基である。一般式(4)において、 J_2 は好ましくは- NR_{11} -である。 R_{11} は一般式(1)における R_{11} と同義である。

【0057】一般式(4)において、 L は2価の連結基を表し、好ましくはアルキレン基、アリーレン基である。

【0058】一般式(4)において、 n は0または1を表し、好ましくは0である。一般式(4)において、 C_p はカプラー残基を表し、 C_p で表されるカプラー残基として一般式(1)における C_p の表すカプラー残基と同様な基を挙げることができる。

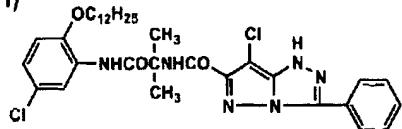
【0059】一般式(4)において、 C_p で表されるカプラー残基の中で、ピラゾロトリアゾール類がカプラー残基として好ましく、前記一般式(6)で表されるカプラー残基であることがより好ましい。

【0060】次に、本発明の前記一般式(1)～(4)で表されるカプラーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

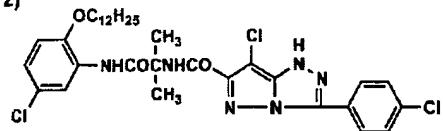
【0061】

【化10】

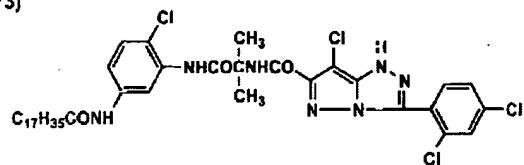
(1-1)



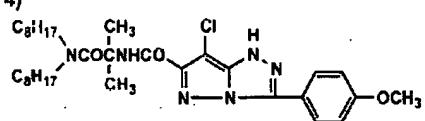
(1-2)



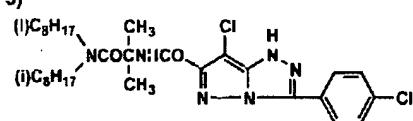
(1-3)



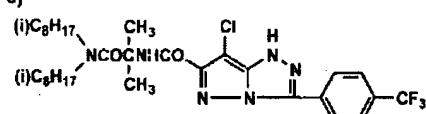
(1-4)



(1-5)



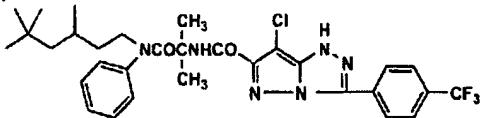
(1-6)



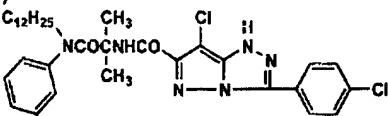
【0062】

【化11】

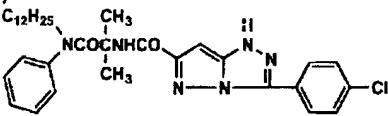
(1-7)



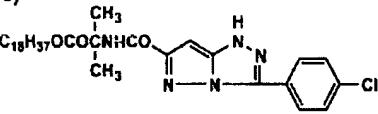
(1-8)



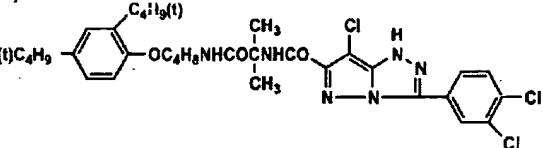
(1-9)



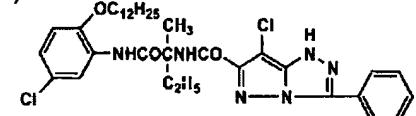
(1-10)



(1-11)



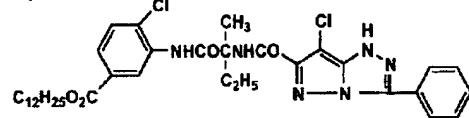
(1-12)



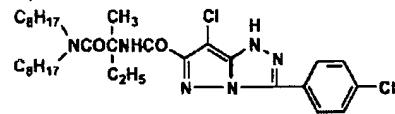
【0063】

【化12】

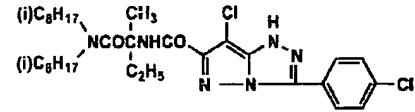
(1-13)



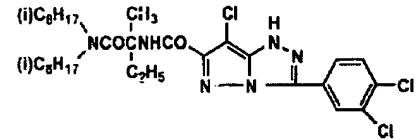
(1-14)



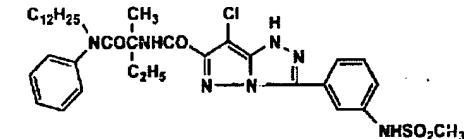
(1-15)



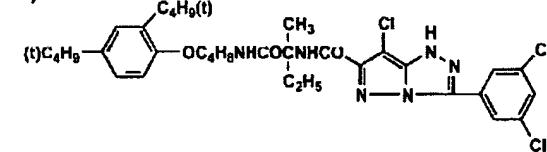
(1-16)



(1-17)



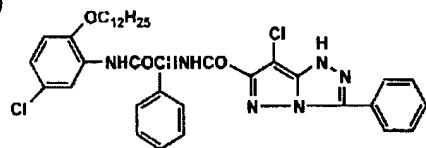
(1-18)



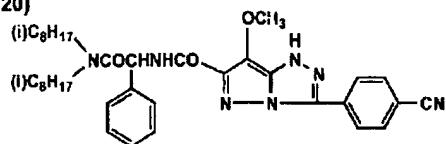
【0064】

【化13】

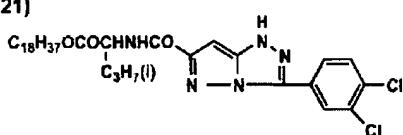
(1-19)



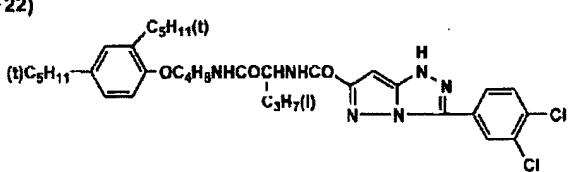
(1-20)



(1-21)



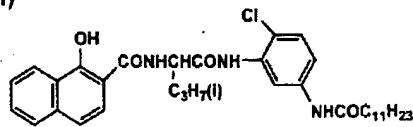
(1-22)



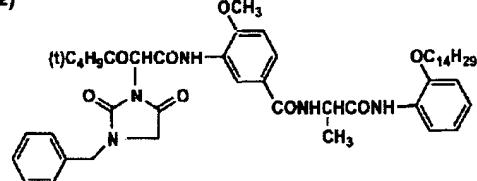
【0065】

【化14】

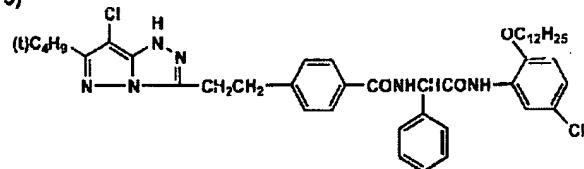
(2-1)



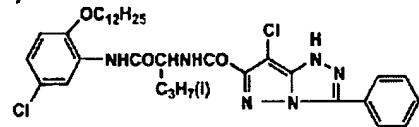
(2-2)



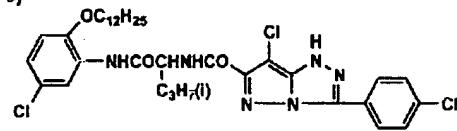
(2-3)



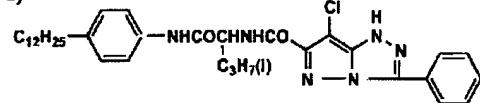
(2-4)



(2-5)



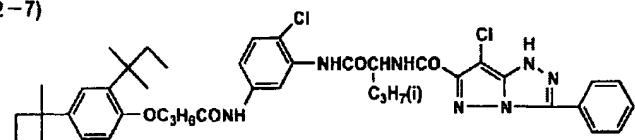
(2-6)



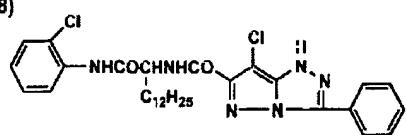
【0066】

【化15】

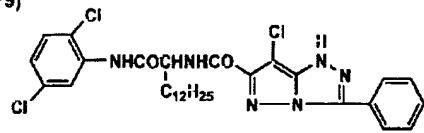
(2-7)



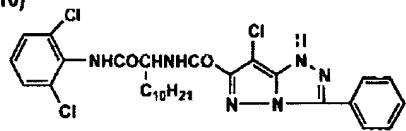
(2-8)



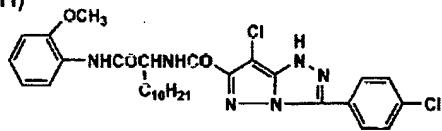
(2-9)



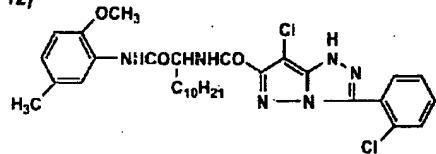
(2-10)



(2-11)



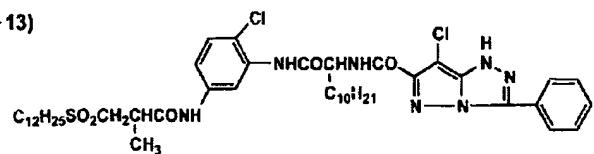
(2-12)



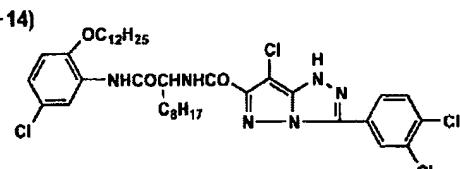
【0067】

【化16】

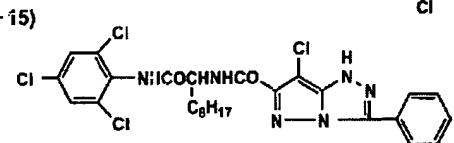
(2-13)



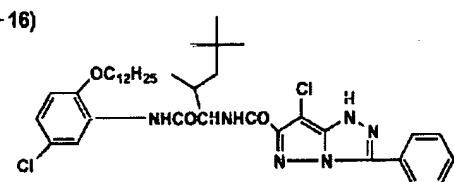
(2-14)



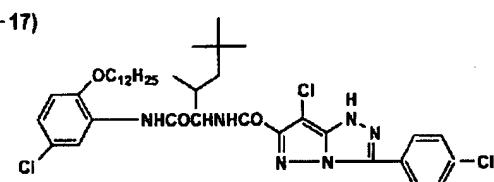
(2-15)



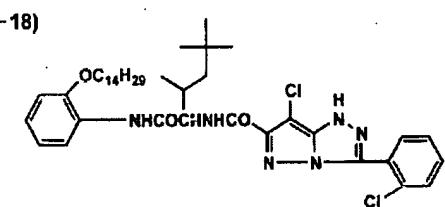
(2-16)



(2-17)



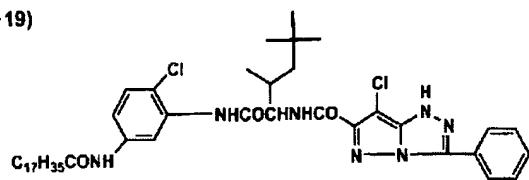
(2-18)



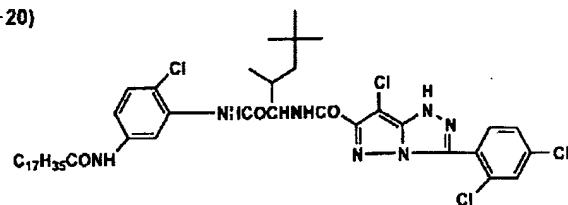
【0068】

【化17】

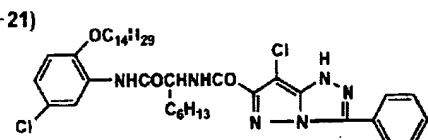
(2-19)



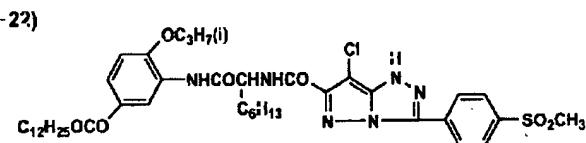
(2-20)



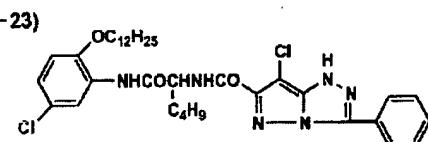
(2-21)



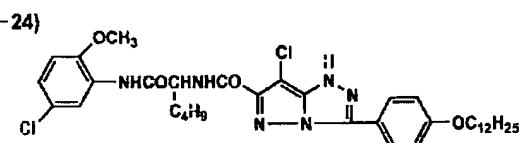
(2-22)



(2-23)



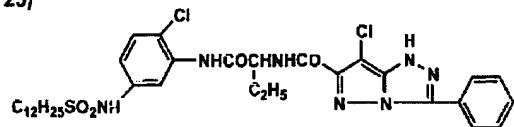
(2-24)



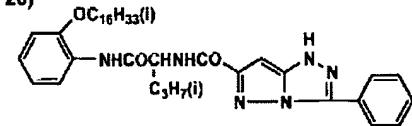
【0069】

【化18】

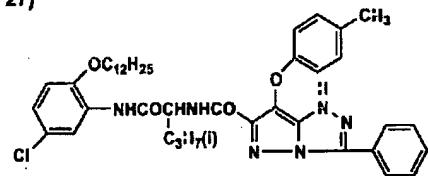
(2-25)



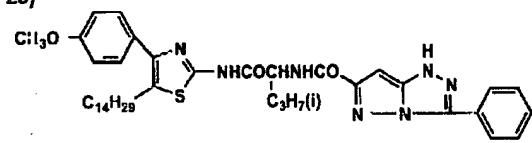
(2-26)



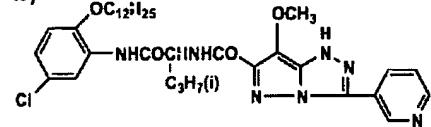
(2-27)



(2-28)



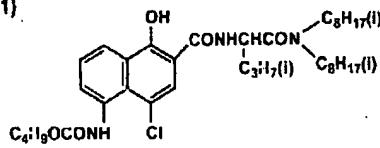
(2-29)



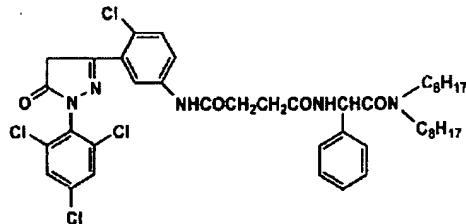
【0070】

【化19】

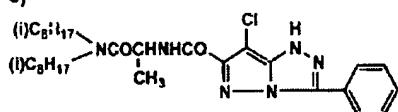
(3-1)



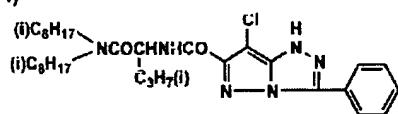
(3-2)



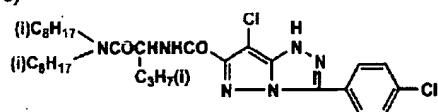
(3-3)



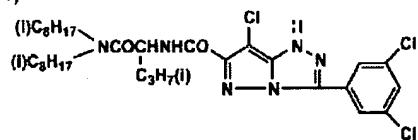
(3-4)



(3-5)

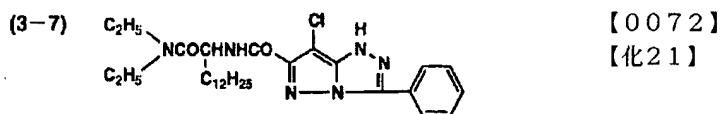


(3-6)



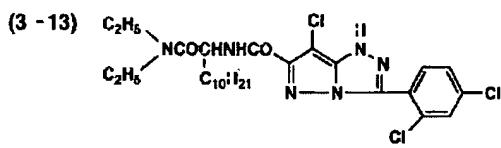
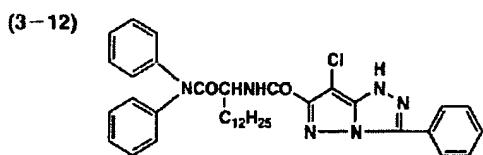
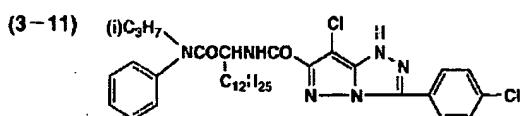
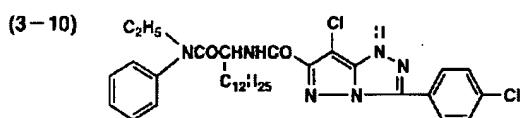
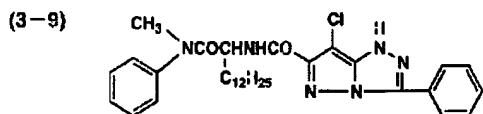
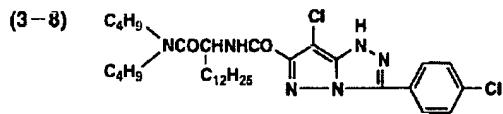
【0071】

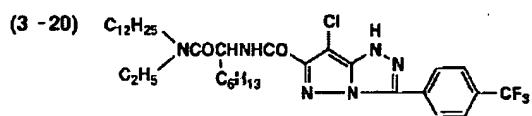
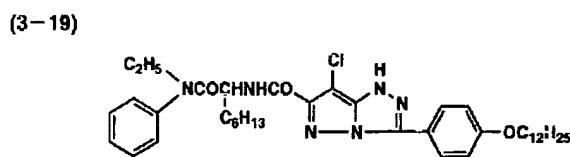
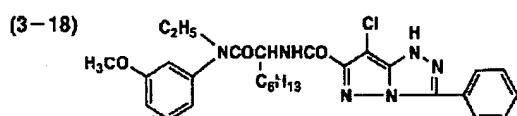
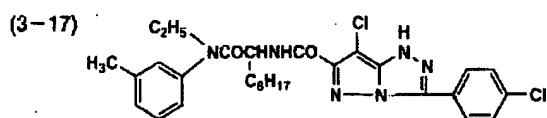
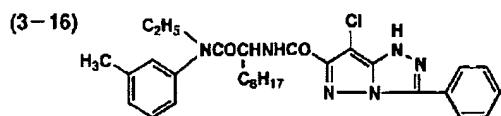
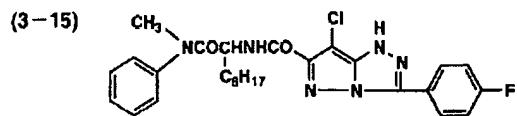
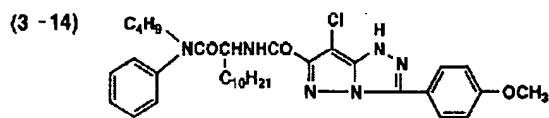
【化20】



【0072】

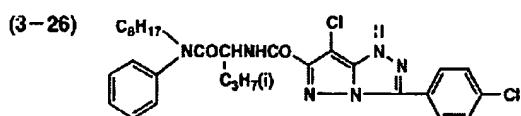
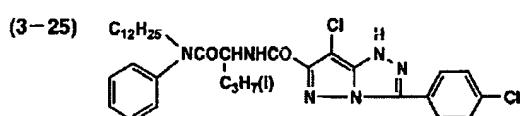
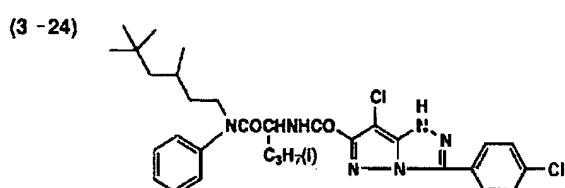
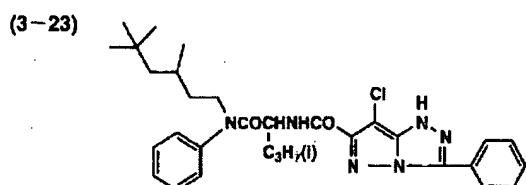
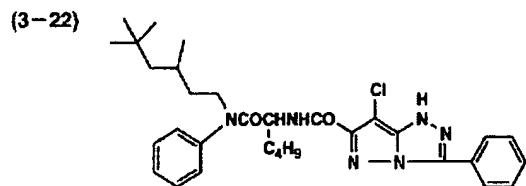
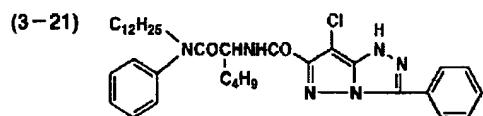
【化21】



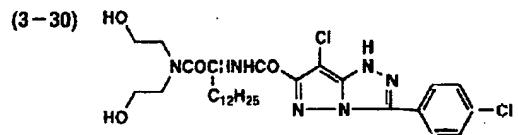
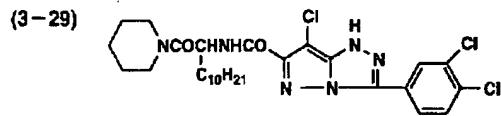
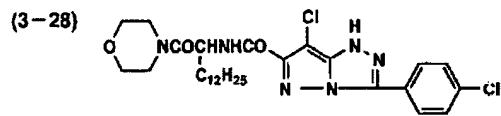
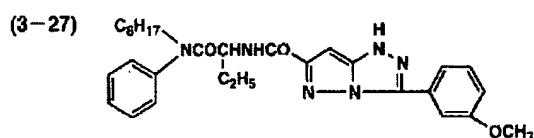


【0073】

【化22】



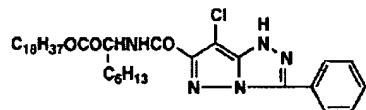
【0074】
【化23】



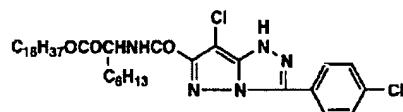
〔0075〕

【化24】

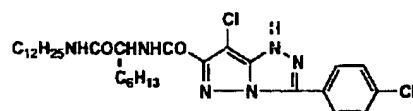
(4-1)



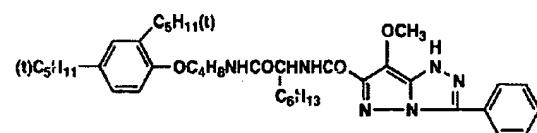
(4-2)



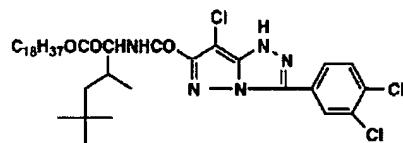
(4-3)



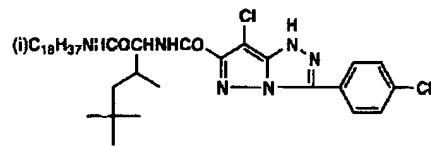
(4-4)



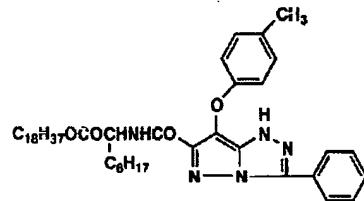
(4-5)



(4-6)



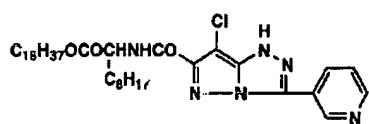
(4-7)



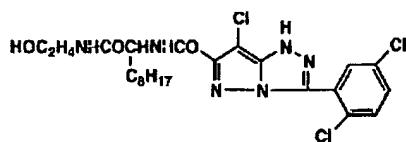
【0076】

【化25】

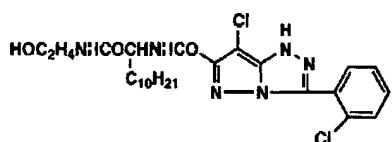
(4-8)



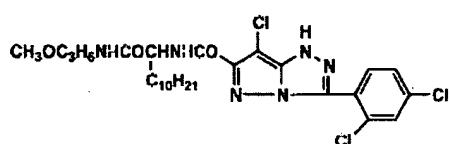
(4-9)



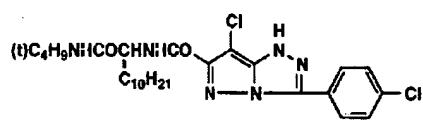
(4-10)



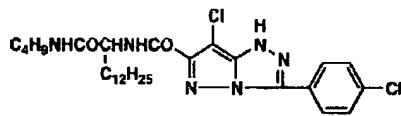
(4-11)



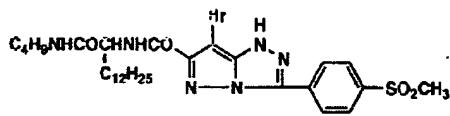
(4-12)



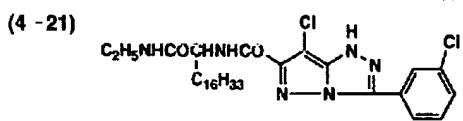
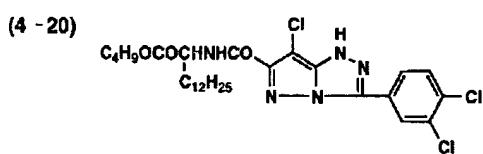
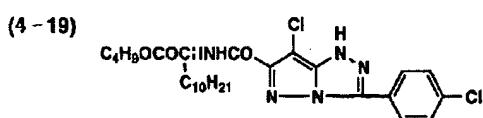
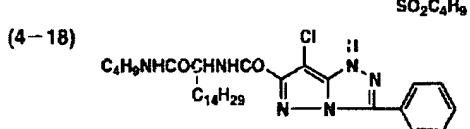
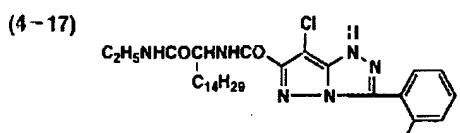
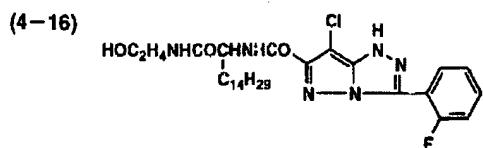
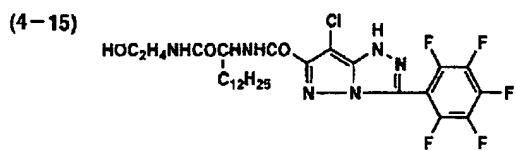
(4-13)



(4-14)

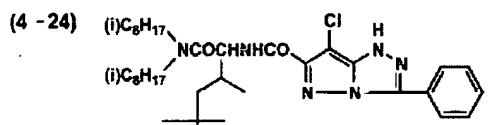
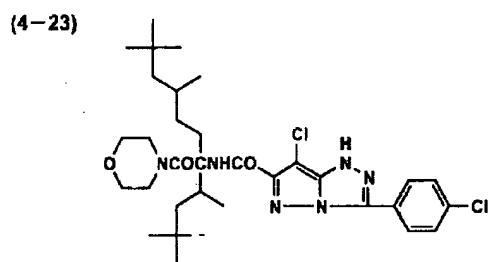
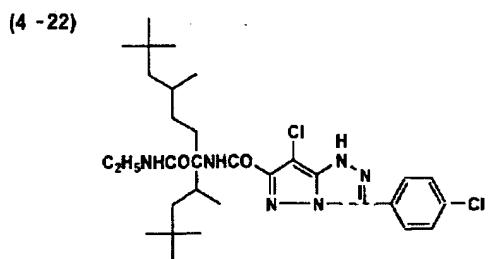


【0077】
【化26】



【0078】

【化27】



【0079】本発明のカプラーは、特開平8-1711185号、同8-311360号、同8-339060号、同9-281672号に記載の方法に準じて合成することができる。

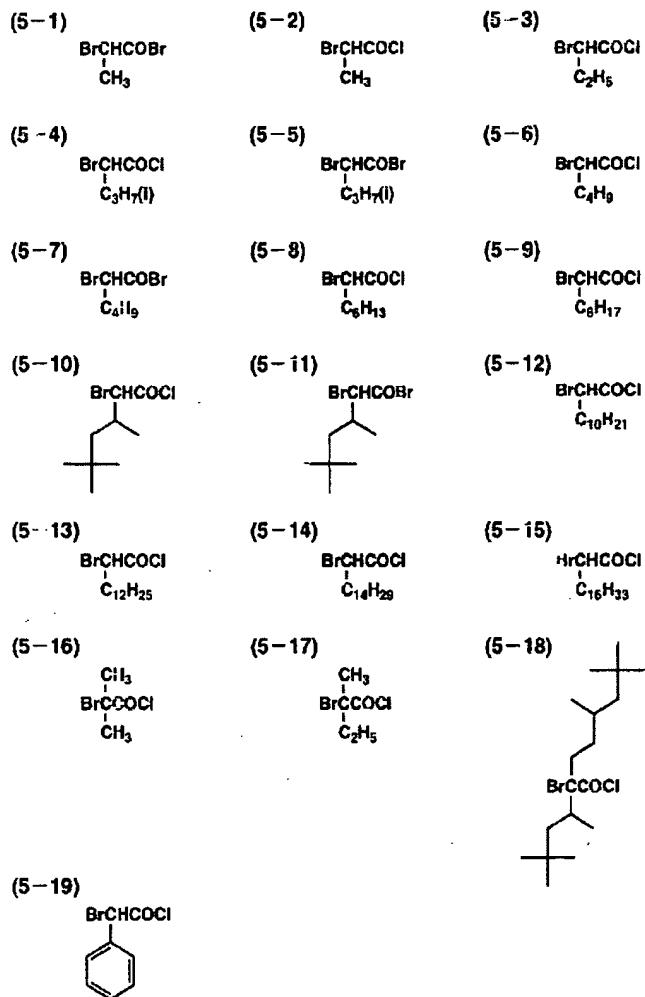
【0080】本発明の一般式(1)で表されるカプラーは、前記一般式(5)で表される化合物を用いて製造することを特徴としているが、一般式(2)～(4)で表されるカプラーも前記一般式(5)で表される化合物を用いて製造されることが好ましい。

【0081】一般式(5)において、Xはハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、R₈、R₉は一般式(1)におけるR₁、R₂と同義である。

【0082】以下に一般式(5)で表される化合物例を
挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

争ひるか、本元がはこれうに既定されるものではよ。

【乙28】



【0084】次に、本発明の一般式(7)～(9)で表される色素について詳細に説明する。

【0085】一般式(7)～(9)において、Wは $-N R_x R_y$ 、 $-OH$ 、 $-OZ$ を表し、 R_x および R_y で表されるアルキル基としては、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。これらはさらに置換されていても良く、好ましい置換基としてはヒドロキシル基、スルホニアミド基が挙げられる。 R_x および R_y で表されるアリール基として好ましくはフェニル基が挙げられる。Zはアルカリ金属イオンまたは第四級アンモニウムイオンを表す。

【0086】 R_z は水素原子、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、弗素原子等）または一価の置換基を表すが、一価の置換基としてはアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、t-ブチル基等）、シクロアルキル基（例えばシクロヘキシル基、シクロヘキシル基等）、アラルキル基（例えばベンジル基、2-フェネチル基等）、アリール基（例えばフェニル基、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル

基等）、アルコキシル基（例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基等）、シアノ基、アシリルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-ブチルチオ基等）、アリールチオ基（たとえばフェニルチオ基等）、スルホニルアミノ基（例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等）、ウレイド基（たとえば3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基、1,3-ジメチルウレイド基等）、スルファモイルアミノ基（ジメチルスルファモイルアミノ基等）、カルバモイル基（例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等）、スルファモイル基（例えばエチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基等）、スルホニル基（例えばメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、フェニルスルホニル基等）、アシリル基（例えばアセチル基、プロ

パノイル基、ブチロイル基等)、アミノ基(メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等)、ヒドロキシル基、ニトロ基、イミド基(例えばフタルイミド基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等)等が挙げられる。

【0087】Zで表されるアルカリ金属原子イオンとしてはナトリウム原子イオン、カリウム原子イオン等が挙げられる。第四級アンモニウムイオンとしては、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラデシルアンモニウムイオン等の炭素総数が8以上のアンモニウムイオンが挙げられる。

【0088】MはZ₁、Z₂およびそれに隣接する炭素原子と共に5～6員の芳香族炭素環、又は芳香族ヘテロ環を構成するのに必要な原子群を表すが、M、Z₁、Z₂およびそれに隣接する炭素原子で構成される5～6員の芳香族炭素環又は芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、テトラジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環等が挙げられる。好ましくはベンゼン環、

ピリジン環である。mは1～3の整数を表す。Z₁およびZ₂はそれぞれ窒素原子またはC(R₂₇)を表す。

【0089】R₂₇は一価の置換基を表し、一価の置換基としては前記R₁で挙げた一価の置換基と同様な基が挙げられる。

【0090】Yは窒素原子又はCR₂₈を表し、R₂₈は水素原子、アルキル基、アリール基を表す。Arは一般式(2)におけるArと同義であり、R₁₄は一般式(2)におけるR₁と同義である。

【0091】R₁₇、R₁₈、R₁₉は一般式(3)におけるR₂、R₃、R₄とそれぞれ同義である。

【0092】R₃₀、R₃₁、R₃₂、J₄は一般式(4)におけるR₅、R₆、R₇、J₂とそれぞれ同義である。

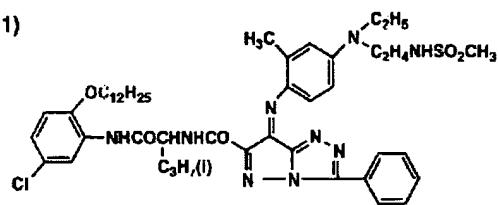
【0093】また、一般式(7)～一般式(9)におけるR_mで表される一価の置換基としては、一般式(6)におけるR_mと同様の基を挙げることができ、好ましい置換基もまた同様である。

【0094】次に、本発明の前記一般式(7)～(9)で表される色素例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

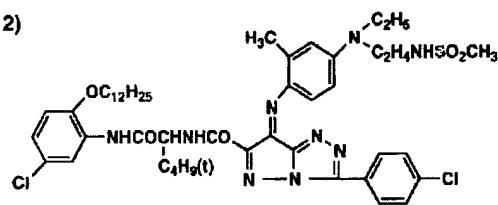
【0095】

【化29】

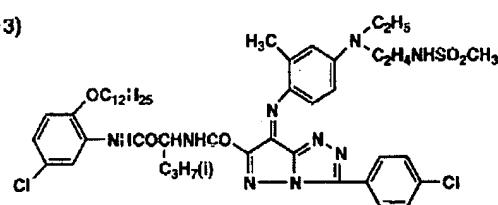
(7-1)



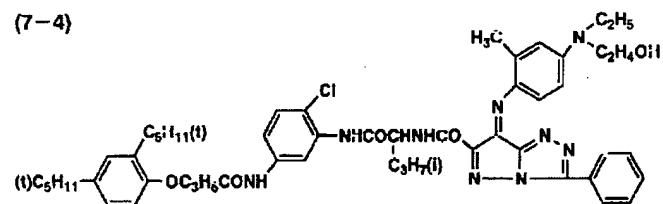
(7-2)



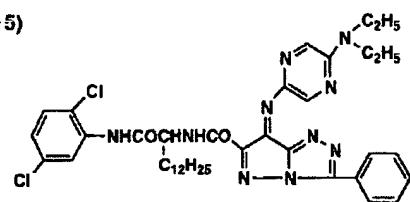
(7-3)



(7-4)



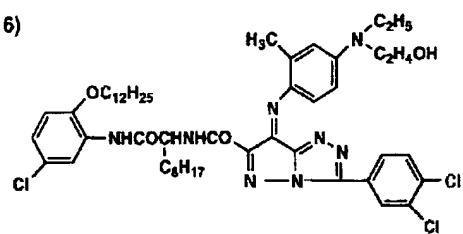
(7-5)



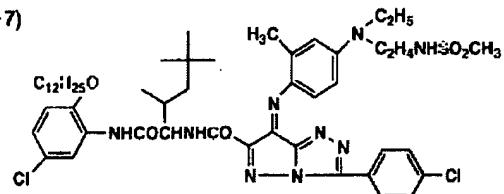
【0096】

【化30】

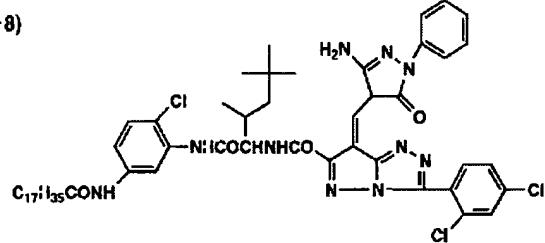
(7-6)



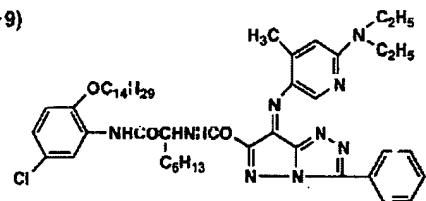
(7-7)



(7-8)



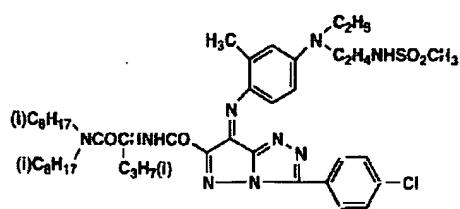
(7-9)



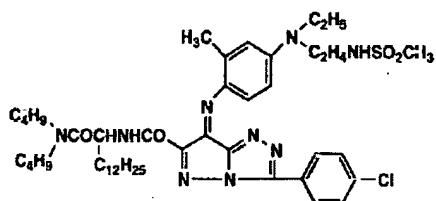
【0097】

【化31】

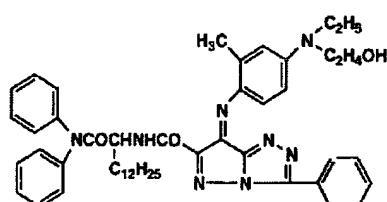
(8-1)



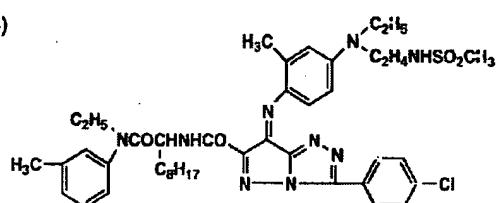
(8-2)



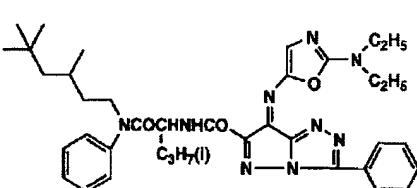
(8-3)



(8-4)



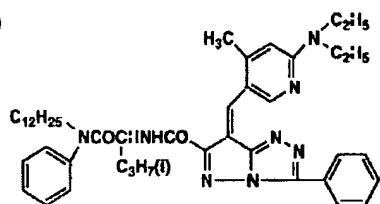
(8-5)



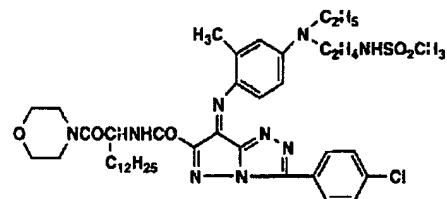
【0098】

【化32】

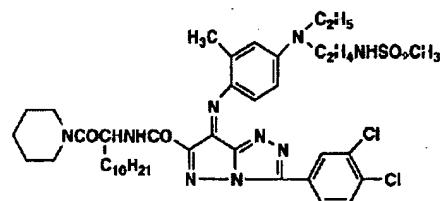
(8-6)



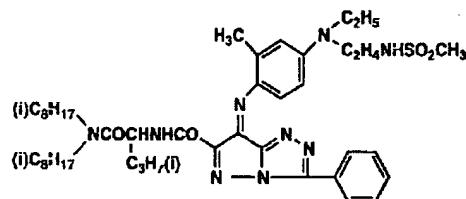
(8-7)



(8-8)



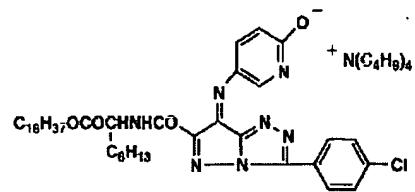
(8-9)



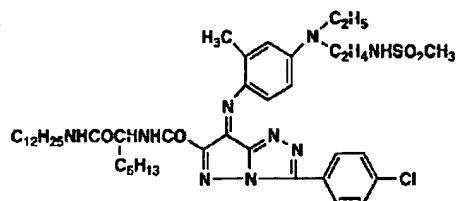
【0099】

【化33】

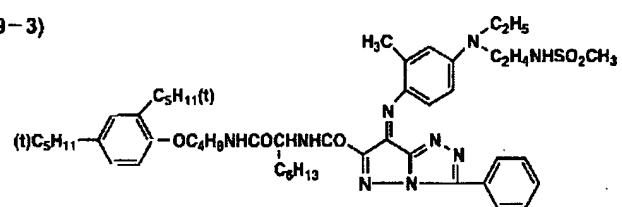
(9-1)



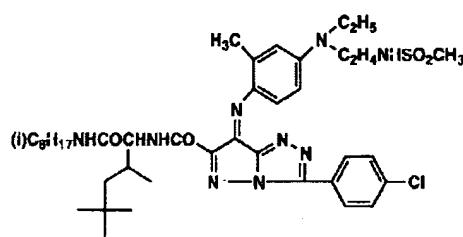
(9-2)



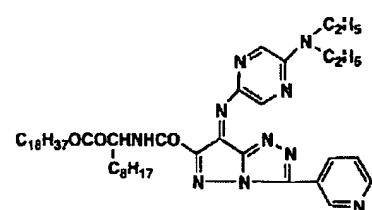
(9-3)



(9-4)



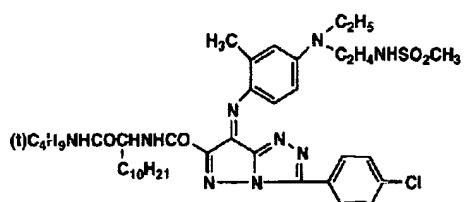
(9-5)



【0100】

【化34】

(9-6)



【0101】以下に本発明のカプラーの合成例を示す。

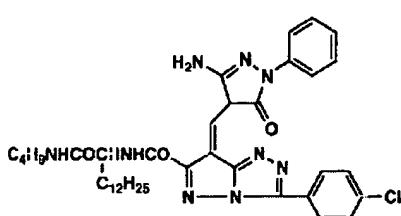
i) 例示化合物2-5の合成

例示化合物2-5はスキーム1に従って合成した。

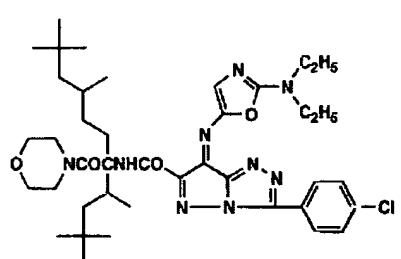
【0102】

【化35】

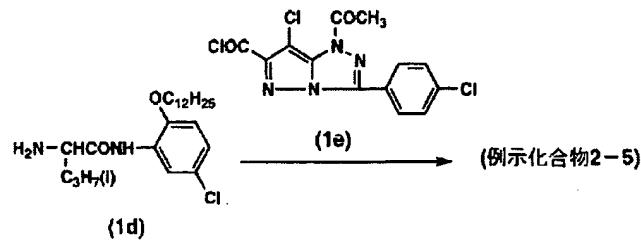
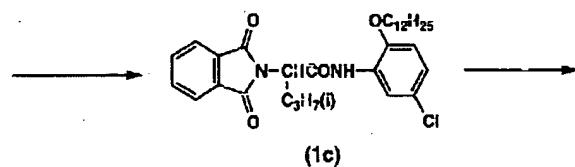
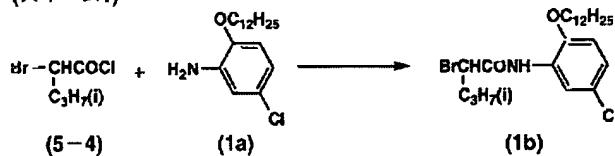
(9-7)



(9-8)



(スキーム1)



【0103】(中間体(1b)の合成) (1a) 31. 1g (0. 10mol) を酢酸エチル150mlに溶解し、ピリジン23. 7g (0. 3mol) を加え、この溶液に、20. 9g (0. 105mol) の例示化合物(5-4)を室温で滴下する。滴下終了後、同温度にて2時間攪拌し、反応終了後、塩酸水を加え、有機層を抽出し、水洗し、乾燥後、溶媒を減圧留去すると、中間体

(1b)が47. 5g得られた。中間体(1b)はさらに精製することなく、次工程に用いた。

【0104】(中間体(1c)の合成) 47. 5gの中間体(1b)をN, N-ジメチルホルムアミド90mlに溶解し、ここにフタルイミドカリウム19. 4g (0. 105mol) を加えて、約90°Cにて4時間反応させる。

【0105】反応終了後、酢酸エチルと水を加えて抽出し、乾燥後、溶媒を減圧留去する。得られた残渣をメタノールで再結晶することによって、中間体(1c)が46.0g(収率85%)得られた。

【0106】(中間体(1d)の合成) 54.1g
(0.10mol)の中間体(1c)を200mlのエタノールに分散し、包水ヒドラジン7.51g(0.15mol)を加えて加熱環流下、3時間反応する。反応終了後、放冷し、濃塩酸10.3ml(0.12mol)を加えて、約30分間攪拌し、結晶を沪別する。

【0107】その後、沪液の溶媒を減圧留去し、残渣に酢酸エチルと水を加え、中和し、有機層を抽出する。さらに、水洗、乾燥、溶媒を減圧乾燥することによって、目的とする中間体(1d)が40.3g(収率98%)得られる。中間体(1d)はさらに精製することなく、次工程に用いた。

【0108】(例示化合物2-5の合成) 35.8g
(スキーム2)

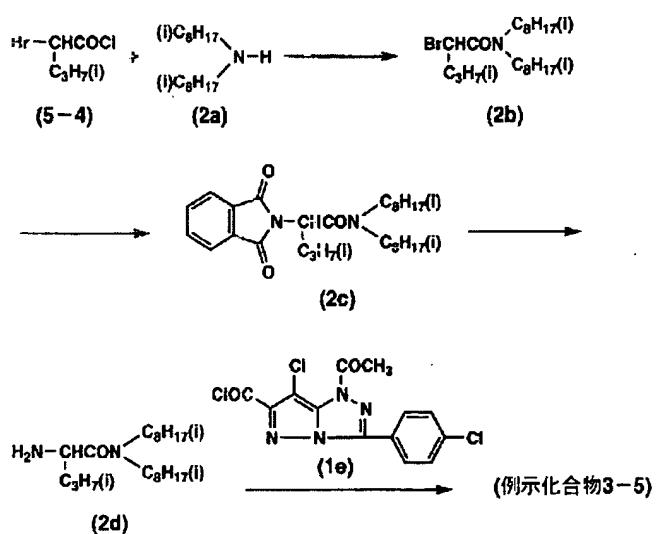
(0.10mol)の中間体(1e)に酢酸エチル200mlに分散し、中間体(1d)を41.1g(0.10mol)加える。さらにトリエチルアミン20.2g(0.20mol)を加えて室温にて3時間反応させる。

【0109】その後、28%アンモニア水24.4ml(0.40mol)を加えて、さらに3時間反応させる。反応終了後、希塩酸で中和し、有機層を水洗し、乾燥後、溶媒を留去する。得られた残渣をエタノールで再結晶することによって、目的とする例示化合物2-5が62.8g(収率91%)得られた。融点145~147℃。構造はプロトンNMRスペクトル、マススペクトルによって確認した。

【0110】ii) 例示化合物3-5の合成
例示化合物3-5はスキーム2に従って合成した。

【0111】

【化36】



【0112】(中間体(2b)の合成) (2a) 24.1g(0.10mol)を酢酸エチル150mlに溶解し、ピリジン23.7g(0.3mol)を加え、この溶液に、20.9g(0.105mol)の例示化合物(5-4)を室温で滴下する。

【0113】滴下終了後、同温度にて2時間攪拌し、反応終了後、塩酸水を加え、有機層を抽出し、水洗し、乾燥後、溶媒を減圧留去すると、中間体(2b)が40.4g得られた。中間体(2b)はさらに精製することなく、次工程に用いた。

【0114】(中間体(2c)の合成) 40.4g(0.10mol)の中間体(2b)をN,N-ジメチルホルムアミド80mlに溶解し、ここにフタルイミドカリウム19.4g(0.105mol)を加えて、約90℃にて4時間反応させる。

【0115】反応終了後、酢酸エチルと水を加えて抽出し、乾燥後、溶媒を減圧留去する。得られた残渣をメタノールで再結晶することによって、中間体(2c)が38.6g(収率82%)得られた。

【0116】(中間体(2d)の合成) 47.0g(0.10mol)の中間体(2c)を200mlのエタノールに溶解し、包水ヒドラジン7.51g(0.15mol)を加えて加熱環流下、3時間反応する。反応終了後、放冷し、濃塩酸10.3ml(0.12mol)を加えて、約30分間攪拌し、結晶を沪別する。

【0117】その後、沪液の溶媒を減圧留去し、残渣に酢酸エチルと水を加え、中和し、有機層を抽出する。さらに、水洗、乾燥、溶媒を減圧乾燥することによって、目的とする中間体(2d)が34.0g(収率100%)得られた。中間体(2d)はさらに精製することな

く、次工程に用いた。

【0118】(例示化合物3-5の合成) 35. 8 g (0. 10 mol) の中間体 (1e) を酢酸エチル 200 ml に分散し、中間体 (2d) を 34. 1 g (0. 10 mol) 加える。さらにトリエチルアミン 20. 2 g (0. 20 mol) を加えて室温にて3時間反応させる。

【0119】その後、28%アンモニア水 24. 4 ml (0. 40 mol) を加えて、さらに3時間反応させる。

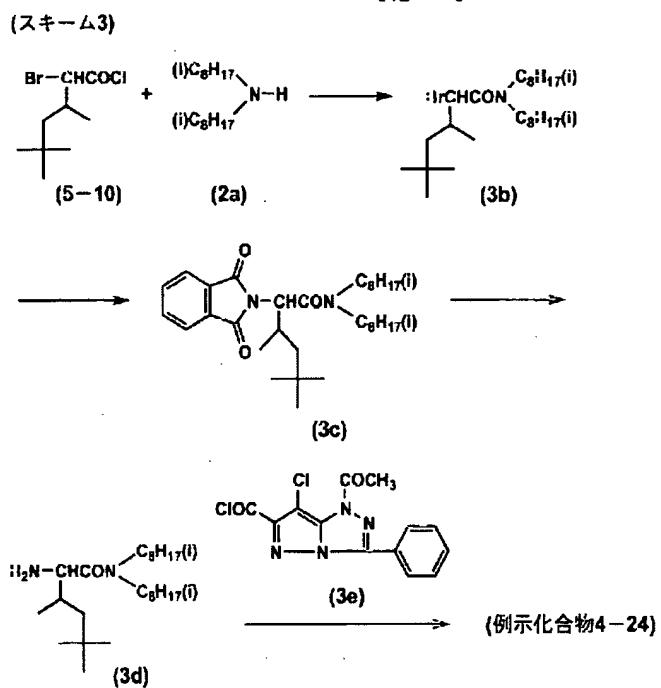
【0120】反応終了後、希塩酸で中和し、有機層を水洗し、乾燥後、溶媒を留去する。得られた残渣をアセトニトリルで再結晶することによって、目的とする例示化合物3-5が 55. 2 g (収率 89%) 得られた。融点 83~88°C。構造はプロトンNMRスペクトル、マススペクトルによって確認した。

【0121】iii) 例示化合物4-24の合成

例示化合物4-24はスキーム3に従って合成した。

【0122】

【化37】



【0123】(中間体 (3b) の合成) 24. 1 g (0. 10 mol) の (2a) を酢酸エチル 150 ml に溶解し、ピリジン 23. 7 g (0. 3 mol) を加え、この溶液に、25. 6 g (0. 105 mol) の例示化合物 (5-10) を室温で滴下する。滴下終了後、同温度にて2時間攪拌し、反応終了後、塩酸水を加え、有機層を抽出し、水洗し、乾燥後、溶媒を減圧留去すると、中間体 (3b) が 46. 1 g 得られた。中間体 (3b) はさらに精製することなく、次工程に用いた。

【0124】(中間体 (3c) の合成) 46. 1 g の中間体 (3b) を N, N-ジメチルホルムアミド 80 ml に溶解し、ここにフタルイミドカリウム 19. 4 g (0. 105 mol) を加えて、約 90°C にて 4 時間反応させる。

【0125】反応終了後、酢酸エチルと水を加えて抽出し、乾燥後、溶媒を減圧留去する。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することによって、中間体 (3c) が 49. 5 g (収率 94%) 得られた。

【0126】(中間体 (3d) の合成) 52. 7 g

(0. 10 mol) の中間体 (3c) を 200 ml のエタノールに分散し、包水ヒドラジン 7. 51 g (0. 15 mol) を加えて加熱環流下、3時間反応する。反応終了後、放冷し、濃塩酸 10. 3 ml (0. 12 mol) を加えて、約 30 分間攪拌し、結晶を汎別する。

【0127】その後、汎液の溶媒を減圧留去し、残渣に酢酸エチルと水を加え、中和し、有機層を抽出する。さらに、水洗、乾燥、溶媒を減圧乾燥することによって、目的とする中間体 (3d) が 39. 7 g (収率 100%) 得られた。中間体 (3d) はさらに精製することなく、次工程に用いた。

【0128】(例示化合物4-24の合成) 32. 3 g (0. 10 mol) の中間体 (3e) に酢酸エチル 200 ml に分散し、中間体 (3d) を 39. 7 g (0. 10 mol) 加える。さらにトリエチルアミン 20. 2 g (0. 20 mol) を加えて室温にて3時間反応させる。

【0129】その後、28%アンモニア水 24. 4 ml (0. 40 mol) を加えて、さらに3時間反応させ

る。

【0130】反応終了後、希塩酸で中和し、有機層を水洗し、乾燥後、溶媒を留去する。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することによって、目的とする例示化合物4-24が57.7g(収率90%)得られた。構造はプロトンNMRスペクトル、マススペクトルによって確認した。

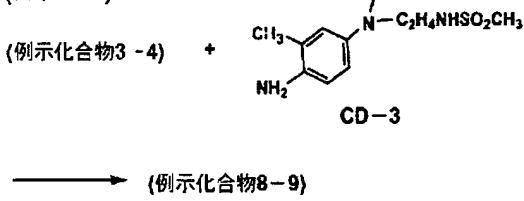
【0131】iv) 例示化合物8-9の合成

例示化合物8-9はスキーム4に従って合成した。

【0132】

【化38】

(スキーム4)



【0133】11.7g(0.02mol)の例示化合物(3-4)と、酢酸エチル120mlとを室温で搅拌し、これに別に調整しておいたCD-3、8.56g(0.03mol)、炭酸カリウム4.15g(0.03mol)、亜硫酸ナトリウム少量、水100mlよりなる水溶液を加えた。

【0134】これに酸化銀6.95g(0.03mol)を50mlの水に分散した溶液を20分かけて滴下した。室温で3時間搅拌したあと、珪藻土を用いて銀を吸引ろ過し、酢酸エチルで洗浄した。洗浄液と沪液の有機層を併せて、1mol/Lの塩酸で洗浄後、つづいて井水、飽和食塩水で洗浄した。硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を濃縮した。

【0135】シリカゲルを用いたカラム(溶媒=トルエン3:酢酸エチル1)により精製し、次いでトルエン、ヘキサン混合溶媒により再結晶して目的とする例示化合物8-9を3.2g得た。構造はNMRおよびマススペクトルで確認した。

【0136】なお、以下に得られた例示化合物8-9の、メタノールおよび酢酸エチル中での吸収スペクトルは図1に示す。

【0137】本発明のカプラーは通常ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-3} モル~1モル、好ましくは 1×10^{-2} モル~ 8×10^{-1} モルの範囲で用いることができる。また本発明のカプラーは他の種類のカプラーと併用することもできる。本発明のカプラーには、通常の色素形成カプラーにて用いられる方法及び技術が、同様に適用される。本発明のカプラーは、例えばネガフィルム及びポジフィルム並びにカラー印画紙等のカラー写真感光材料に用いられる。

【0138】このカラー印画紙をはじめとする本発明のカプラーを用いた感光材料は、単色用のものでも多色用

のものでもよい。多色用カラー感光材料では、本発明のカプラーは通常は赤感光性ハロゲン化銀乳剤層に含有させる。多色用カラー感光材料はスペクトルの3原色領域のそれぞれに感光性を有する色素画像形成構成単位を有する。各構成単位は、スペクトルのある一定領域に対して感光性を有する単層または多層乳剤層からなることができる。画像形成構成単位の層を含めて感光材料の構成層は、当業界で知られているように種々の順序で配列することができる。

【0139】典型的な多色用感光材料は、シアノカプラーを含有する赤感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するシアノ色素画像形成構成単位、マゼンタカプラーを含有する緑感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するマゼンタ色素画像形成構成単位、イエローカプラーを含有する青感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するイエロー色素画像形成構成単位を支持体上に担持させたものからなる。感光材料は、追加の層例えばフィルター層、中間層、保護層、下引層等を有することができる。

【0140】本発明のカプラーを乳剤に含有させるには、従来公知の方法に従えばよい。例えばトリクレジルホスフェート、ジブチルフタレート等の沸点が175°C以上の高沸点有機溶媒または酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点溶媒のそれ単独にまたは必要に応じてそれらの混合液に本発明のカプラーを単独または併用して溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次に高速回転ミキサーまたはコロイドミル等で乳化した後、ハロゲン化銀に添加して本発明に使用するハロゲン化銀乳剤を調製することができる。

【0141】本発明のカプラーを用いた感光材料に好ましく用いられるハロゲン化銀組成としては、特に制限はないが塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀または塩沃臭化銀がある。また更に、塩化銀と臭化銀の混合物等の組合せ混合物であってもよい。

【0142】即ち、ハロゲン化銀乳剤がカラー用印画紙に用いられる場合には、特に速い現像性が求められるので、ハロゲン化銀のハロゲン組成として塩素原子を含むことが好ましく、少なくとも1モル%の塩化銀を含有する塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀であることが特に好ましい。ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感される。また、所望の波長域に光学的に増感できる。

【0143】ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存性、あるいは写真処理工程中のカブリの防止、および/または写真性能を安定に保つことを目的として写真業界においてカブリ防止剤または安定剤として知られている化合物を加えることができる。

【0144】本発明のカプラーを用いたカラー写真感光材料には、各種添加剤を用いることができる。例えばリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)176巻、22~31頁(1978年12月)に記載されている如き、通常感光材料に用いら

れる色カブリ防止剤、色素画像安定化剤、紫外線防止剤、帶電防止剤、マット剤、界面活性剤等の各種添加剤を用いることができる。

【0145】本発明のカプラーを用いたカラー感光材料は、当業界公知の発色現像処理を行なうことにより画像を形成することができる。発色現像後、漂白処理、定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に行なってもよい。定着処理の後は、通常は水洗処理が行なわれる。また水洗処理の代替えとして安定化処理を行なってもよいし、両者を併用してもよい。

【0146】本発明のカプラーを用いたカラー感光材料は、親水性コロイド層中に発色現像主薬を発色現像主薬そのものとして、あるいはそのプレカーラーとして含有し、アルカリ性の活性化浴により処理することもでき

る。

【0147】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されるものではない。

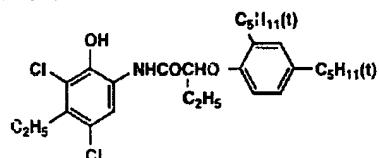
【0148】実施例1

表1に示すような本発明のカプラー及び比較カプラーを各々1gずつ取り、カプラー質量の1倍量のトリクロジルホスフェート及び3倍量の酢酸エチルを加え、完全に溶解する温度を測定した。結果を表1に示す。また、以下に比較カプラーa～比較カプラーeの構造式を示す。

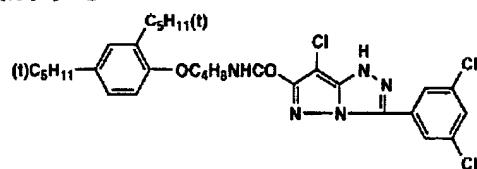
【0149】

【化39】

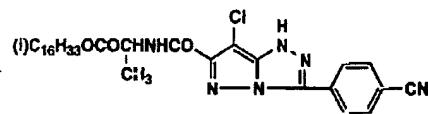
比較カプラーa



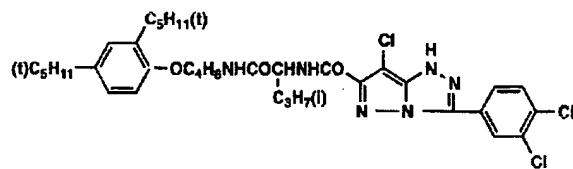
比較カプラーb



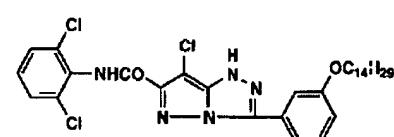
比較カプラーc



比較カプラーd



比較カプラーe



【0150】

【表1】

実験 No.	使用カプラー	溶解温度 (°C)
1(本発明)	例示化合物2-4	30
2(本発明)	例示化合物3-4	室温
3(本発明)	例示化合物3-5	30
4(本発明)	例示化合物4-24	室温
5(比較)	比較カプラーb	60
6(比較)	比較カプラーd	60

【0151】表1から明らかなように、本発明のカプラーは有機溶媒（高沸点有機溶媒及び低沸点有機溶媒）に対する溶解性の点で、比較のカプラーに比して優れていることが分かる。

【0152】実施例2

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に下記の層を支持体側より順次塗設し、赤感性カラー写真感光材料である試料1を作製した。尚、化合物の添加量は特に断りのない限り1m²当たりを示す（ハロゲン化銀は銀換算値）。

【0153】第1層：乳剤層

ゼラチン1.3g、赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀9.5モル%含有）0.21モル及びジオクチルフタレート0.45gに溶解した比較カプラーa（9.1×10⁻⁴

（現像処理工程）

処理工程	温 度	時 間
発色現像	35.0±0.3°C	45秒
漂白定着	35.0±0.5°C	45秒
安定化	30±34°C	90秒
乾 燥	60±80°C	60秒

各処理工程において使用した処理液組成は、下記の如くである。

（発色現像液）

純水	800ml
トリエタノールアミン	10g
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン	5g
臭化カリウム	0.02g
塩化カリウム	2g
亜硫酸カリウム	0.3g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	1.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.0g
カテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウム塩	1.0g
ジエチレングリコール	10g
N-エチル-N-β-メタンスルホニアミドエチル	
-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	4.5g
蛍光増白剤（4, 4'-ジアミノスチルベンスルホン酸誘導体）	1.0g
炭酸カリウム	27g

水を加えて全量を1リットルとし、pH=10.10に調整した。

モル）からなる赤感性乳剤層。

【0154】第2層：保護層
ゼラチン0.50gを含む保護層。尚、硬膜剤として2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩をゼラチン1g当り0.017gになるよう添加した。次に、試料1において比較カプラーaに代えて表2に示すカプラー（添加量は比較カプラーaの50モル%相当量）を使用し、赤感性塩臭化銀乳剤は比較試料の70モル%相当量に代えた以外は、全く試料1と同様にして、試料2～18を作製した。上記で得た試料1～18に、それぞれ常法に従ってウェッジ露光を与えた後、下記の現像処理工程で現像処理を行った。

【0155】

【0156】

（漂白定着液）

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム2水塩	60g
エチレンジアミン四酢酸	3g
チオ硫酸アンモニウム（70%水溶液）	100ml
亜硫酸アンモニウム（40%水溶液）	27.5ml

水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウム又は氷酢酸でpH=5.7に調整した。

（安定化液）

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.2g
1, 2-ベンツイソチアゾリン-3-オン	0.3g
エチレングリコール	1.0g

【0157】

【0158】

1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	2.0 g
o-フェニルフェノールナトリウム	1.0 g
エチレンジアミン四酢酸	1.0 g
水酸化アンモニウム (20%水溶液)	3.0 g
蛍光増白剤 (4, 4'-ジアミノスチルベンスルホン酸誘導体)	1.5 g

水を加えて全量を1リットルとし、硫酸又は水酸化カリウムでpH=7.0に調整する。

【0159】前記で処理した試料1~18について、濃度計(コニカ株式会社製KD-7型)を用いて最高濃度(D_{max})を測定し、さらに、前記各処理済試料をX

eフェードメーター(9万ルクス)により24時間照射した後、イエローステイン濃度を調べた。結果を以下に示す。

【0160】

【表2】

試料No.	使用カプラー	D _{max}	イエローステイン
1	比較カプラー-a	2.30	0.01
2	比較カプラー-b	2.08	0.02
3	比較カプラー-c	2.04	0.02
4	比較カプラー-d	2.10	0.01
5	比較カプラー-e	2.19	0.02
6	本発明カプラー-2-4	2.38	0.01
7	本発明カプラー-2-5	2.37	0.01
8	本発明カプラー-2-7	2.36	0.01
9	本発明カプラー-2-11	2.33	0.01
10	本発明カプラー-3-4	2.41	0.00
11	本発明カプラー-3-5	2.39	0.01
12	本発明カプラー-3-17	2.34	0.01
13	本発明カプラー-3-24	2.33	0.01
14	本発明カプラー-3-29	2.40	0.01
15	本発明カプラー-4-4	2.42	0.01
16	本発明カプラー-4-12	2.38	0.01
17	本発明カプラー-4-18	2.36	0.01
18	本発明カプラー-4-24	2.40	0.00

【0161】表2の結果から明らかなように、本発明のカプラーを用いた試料は、比較カプラーを用いた試料に比して、カプラーが50モル%かつハロゲン化銀が70モル%の使用量で比較試料以上のD_{max}を示し、また、光照射後のイエローステインの発生を抑えていることがわかる。

【0162】実施例3

ポリエチレンをラミネートし、もう一方の面に酸化チタンを含有するポリエチレンをラミネートした紙支持体上に、以下に示す構成の各層を酸化チタンを含有するポリエチレン層の側に塗設し多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料19を作製した。塗布液は下記の如く調製した。

【0163】第1層塗布液

イエローカプラー(Y-1)26.7g、色素画像安定化剤(ST-1)10.0g、色素画像安定化剤(ST-2)6.67g、添加剤(HQ-1)0.67g、イ

ラジエーション防止染料(AI-3)、高沸点有機溶媒(DNP)6.67gに酢酸エチル60mlを加え溶解し、この溶液を20%界面活性剤(SU-1)7mlを含有する10%ゼラチン水溶液220mlに超音波ホモジナイザーを用いて乳化分散させてイエローカプラー分散液を作製した。この分散液を下記条件にて作製した青感性ハロゲン化銀乳剤(銀8.68g含有)と混合し第1層塗布液を調製した。

【0164】第2層~第7層塗布液も上記第1層塗布液と同様に調製した。また硬膜剤として第2層及び第4層に(H-1)を、第7層に(H-2)を添加した。塗布助剤としては界面活性剤(SU-2)、(SU-3)を添加し、表面張力を調整した。なおハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り1m²当りのグラム数を示す。

【0165】

【表3】

層	構成	添加量 (g/m ²)
第7層 (保護層)	ゼラチン	1.00
	D I D P	0.005
	添加剤 (HQ-2)	0.002
	添加剤 (HQ-3)	0.002
	添加剤 (HQ-4)	0.004
	添加剤 (HQ-5)	0.02
	化合物 (F-1)	0.002
第6層 (紫外線吸収層)	ゼラチン	0.40
	紫外線吸収剤 (UV-1)	0.10
	紫外線吸収剤 (UV-2)	0.04
	紫外線吸収剤 (UV-3)	0.16
	添加剤 (HQ-5)	0.04
	D N P	0.20
	P V P	0.03
	イラジエーション防止染料 (AI-2)	0.02
	イラジエーション防止染料 (AI-4)	0.01
第5層 (赤感性層)	ゼラチン	1.30
	赤感性塩臭化銀乳剤 (Em-R)	0.21
	シアンカブラー (C-1)	0.17
	シアンカブラー (C-2)	0.25
	色素画像安定剤 (ST-1)	0.20
	添加剤 (HQ-1)	0.01
	H B S - 1	0.20
	D O P	0.20
第4層 (紫外線吸収層)	ゼラチン	0.94
	紫外線吸収剤 (UV-1)	0.28
	紫外線吸収剤 (UV-2)	0.09
	紫外線吸収剤 (UV-3)	0.38
	添加剤 (HQ-5)	0.10
	D N P	0.40

【0166】

【表4】

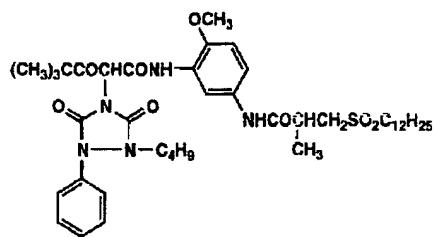
層	構成	添加量 (g/m ²)
第3層 (緑感性層)	ゼラチン	1.40
	緑感性塩臭化銀乳剤 (Em-G)	0.17
	マゼンタカブラー (M-1)	0.23
	色素画像安定化剤 (ST-3)	0.20
	色素画像安定化剤 (ST-4)	0.17
	DIDP	0.13
	DBP	0.13
第2層 (中間層)	ゼラチン	1.20
	添加剤 (HQ-2)	0.03
	添加剤 (HQ-3)	0.03
	添加剤 (HQ-4)	0.05
	添加剤 (HQ-5)	0.23
	DIDP	0.06
	化合物 (F-1)	0.002
第1層 (青感性層)	ゼラチン	1.20
	青感性塩臭化銀乳剤 (Em-B)	0.26
	イエローカブラー (Y-1)	0.80
	色素画像安定化剤 (ST-1)	0.30
	色素画像安定化剤 (ST-2)	0.20
	添加剤 (HQ-1)	0.02
	イラジエーション防止染料 (AI-3)	0.01
支持体	DNP	0.20
	ポリエチレンラミネート紙	

ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して示した。

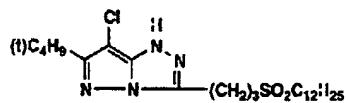
【0167】

【化40】

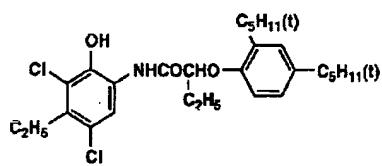
Y-1



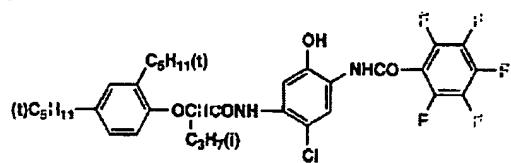
M-1



C-1



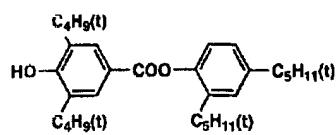
C-2



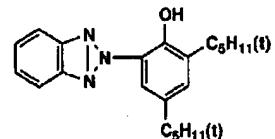
【0168】

【化41】

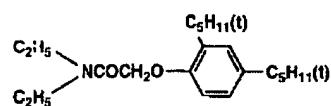
ST-1



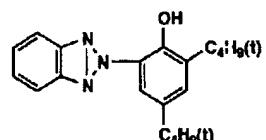
UV-1



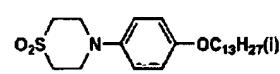
ST-2



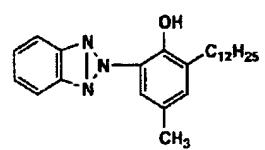
UV-2



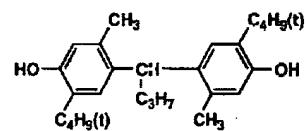
ST-3



UV-3



ST-4



DOP ジブチルフタレート

DOP ジオクチルフタレート

DNP ジノニルフタレート

DIOP ジイソデシルフタレート

PVP ポリビニルピロリドン

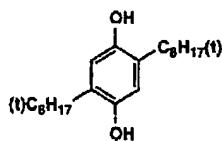
【0169】

【化42】

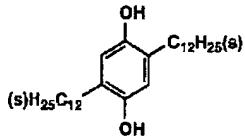
【0170】

【化43】

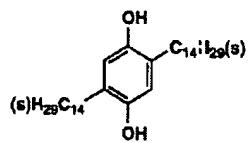
HQ-1



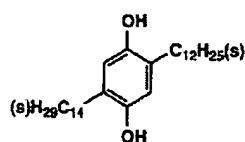
HQ-2



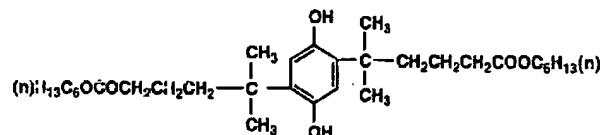
HQ-3



HQ-4



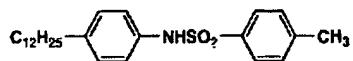
HQ-5



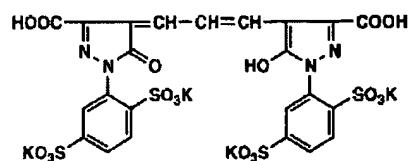
【0171】

【化44】

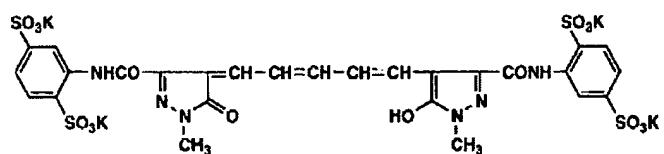
HBS-1



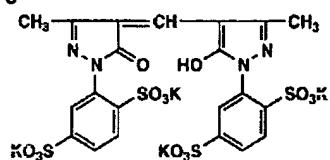
AI-1



AI-2



AI-3



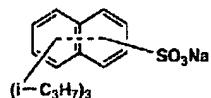
【0172】

【化45】

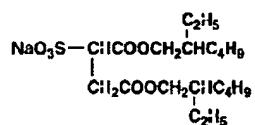
AI-4

【0173】
【化46】

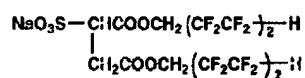
SU-1



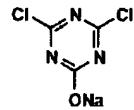
SU-2



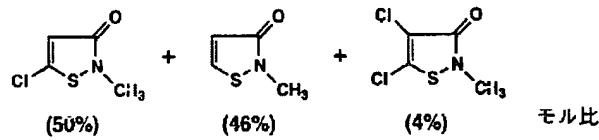
SU-3

H-1 $\text{C}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{Cl})_4$

H-2



F-1



【0174】(青感性ハロゲン化銀乳剤の調製方法) 40°Cに保温した2%ゼラチン水溶液1000ml中に下記(A液)及び(B液)をpAg=6.5, pH=3.0に制御しながら30分かけて同時添加し、さらに下記(C液)及び(D液)をpAg=7.3, pH=5.5に制御しながら180分かけて同時添加した。pHの制御は硫酸又は水酸化ナトリウムの水溶液を用いて行なった。pAgの制御は、下記組成の制御液を用いた。制御(A液)

塩化ナトリウム
臭化カリウム
水を加えて

液の組成は、塩化ナトリウムと硫化カリウムからなる混合ハロゲン化物塩水溶液であり、塩化物イオンと臭化物イオンの比は、9.9.8:0.2とし、制御液の濃度は、A液、B液を混合する際には、0.1モル/リットル、C液、D液を混合する際には1モル/リットルとした。

【0175】

3.42g
0.03g
200ml

(B液)
硝酸銀
水を加えて

に仕上げた。

(C液)
塩化ナトリウム
臭化カリウム
水を加えて
(D液)
硝酸銀
水を加えて

添加終了後、花王アトラス社製デモールN 5%水溶液と硫酸マグネシウムの2.0%水溶液を用いて脱塩を行なった後、ゼラチン水溶液と混合して平均粒径0.85μm、変動係数(S/R)=0.07、塩化銀含有率の99.5モル%の单分散立方体乳剤EMP-1を得た。

チオ硫酸ナトリウム
塩化金酸
安定剤 STAB-1
増感色素 BS-1
増感色素 BS-2

(緑感性ハロゲン化銀乳剤の調製方法) (A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外は前記EMP-1と同様にして、平均粒径0.43μm、変動係数(S/R)=0.08、塩化銀含有率99.5モル%の单分散立方体乳剤EMP-2を得た。

チオ硫酸ナトリウム
塩化金酸
安定剤 STAB-1
増感色素 GS-1

(赤感性ハロゲン化銀乳剤の調製方法) (A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外は前記EMP-1と同様にして、平均粒径0.50μm、変動係数(S/R)=0.08、塩化銀含有率99.5モル%の单分散立方体乳剤EMP-3を得た。

チオ硫酸ナトリウム
塩化金酸
安定剤 STAB-1
増感色素 RS-1

尚、変動係数(S/R)は、標準偏差(S)と平均粒径(R)から計算され、

$$S = [\sum (R_i - R)^2 / \sum n_i]^{1/2}$$

R_iは粒径を表し、n_iは粒径がR_iである粒子の数を

【0176】

10g
200ml

102.7g
1.0g
600ml

300g
600ml

【0177】上記乳剤EMP-1に対し、下記化合物を用い50℃にて90分化学熟成を行ない、青感性ハロゲン化銀乳剤(Em-B)を得た。

【0178】

0.8mg/モルAgX
0.5mg/モルAgX
6×10⁻⁴モル/モルAgX
4×10⁻⁴モル/モルAgX
1×10⁻⁴モル/モルAgX

得た。

【0179】上記EMP-2に対し、下記化合物を用いて55℃で120分化学熟成を行ない、緑感性ハロゲン化銀乳剤(Em-G)を得た。

【0180】

1.5mg/モルAgX
1.0mg/モルAgX
6×10⁻⁴モル/モルAgX
4×10⁻⁴モル/モルAgX

得た。

【0181】上記EMP-3に対し、下記化合物を用いて60℃で90分化学熟成を行ない、赤感性ハロゲン化銀乳剤(Em-R)を得た。

【0182】

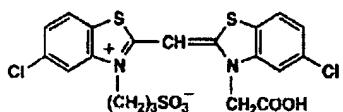
1.8mg/モルAgX
2.0mg/モルAgX
6×10⁻⁴モル/モルAgX
1×10⁻⁴モル/モルAgX

表す。

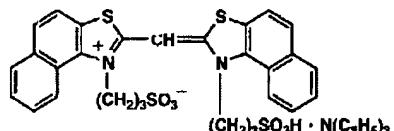
【0183】

【化47】

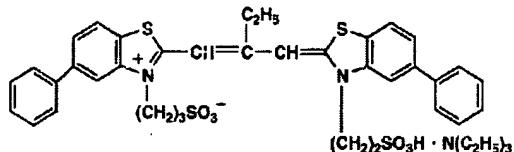
BS-1



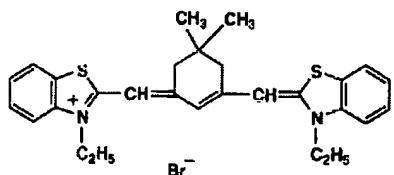
BS-2



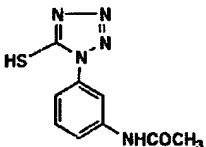
GS-1



RS-1



STAB-1



【0184】次に、試料19において第5層のシアノカブラーC-1、C-2に代えて表5に示すカブラー（添加量は比較カブラーC-1、C-2の合計モル数の50モル%相当量）、赤感性塩臭化銀乳剤は比較試料の70モル%相当量に代えた以外は、全く同様にして、試料20～31を作製した。得られた試料を実施例1と同様にウェッジ露光後、現像処理し、赤感性感光層の最高濃度(Dmax)を測定した。

【0185】また、上記試料19～31について、以下の方法によって色再現性を評価した。

【0186】まず、カラーネガフィルム（コニカカラーセンチュリア400：コニカ株式会社製）とカメラ（コニカFT-1 MOTOR：コニカ株式会社製）を用いてマクベス社製カラーチェッカーを撮影した。続いて、カラーネガ現像処理（CNK-4：コニカ株式会社製）

を行ない、得られたネガ像をコニカカラープリンターセンターピント（コニカ株式会社製）を用いて上記試料19～31に82mm×117mmの大きさにプリントして実技プリントを得た。プリントの際のプリンタ条件は、カラーチェッカー上の灰色がプリント上で灰色になるように各試料毎に設定を行なった。

【0187】得られた実技プリントについて、色再現性及び黒地性を目視により評価した。評価基準：5名で官能評価を行い、良好とした評価人数に従って以下のような採点をした。

【0188】5点：5名、4点：4名、3点：3名、2点：2名、1点：0～1名。

【0189】結果を表5にまとめて示した。

【0190】

【表5】

試料 No	シアンカブラー	D _{max}	色再現性			黒地性	備考
			シアン	青	緑		
19	C-1/C-2	2.29	3	3	3	3	比較例
20	比較カブラーb	2.08	4	5	3	2	比較例
21	比較カブラーd	2.10	4	5	4	2	比較例
22	本発明のカブラー-2-5	2.37	5	5	5	5	本発明
23	本発明のカブラー-2-14	2.32	5	5	5	5	本発明
24	本発明のカブラー-2-17	2.35	5	5	5	5	本発明
25	本発明のカブラー-3-5	2.39	5	5	5	5	本発明
26	本発明のカブラー-3-8	2.36	5	5	5	5	本発明
27	本発明のカブラー-3-13	2.32	5	5	4	5	本発明
28	本発明のカブラー-3-28	2.32	5	5	4	5	本発明
29	本発明のカブラー-4-6	2.34	5	5	4	5	本発明
30	本発明のカブラー-4-13	2.35	5	5	5	5	本発明
31	本発明のカブラー-4-19	2.33	5	5	4	5	本発明

【0191】表5から明らかなように、比較カブラーC-1及びC-2を用いた試料No. 19は、色再現性について甚だ不充分である。また、比較カブラーb、dを比較カブラーC-1、C-2の合計モル数の50モル%量、かつハロゲン化銀が70モル%の使用量用いた試料No. 20、21は青の色再現性の改良が大きいものの、シアン及び緑の色再現性については改良が十分ではなく、また最高濃度が低いため黒地性が十分でない。

【0192】これに対し、本発明のシアンカブラーを含有する試料（使用量は比較カブラーC-1、C-2の合計モル数の50モル%、ハロゲン化銀の使用量70モル%）は、色再現性が良好であり、最高濃度及び黒地性に優れていることが分かる。

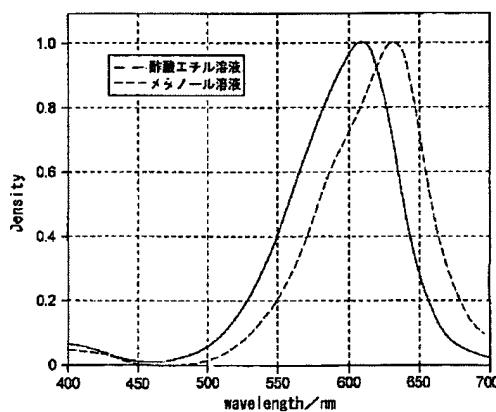
【0193】

【発明の効果】本発明は、有機溶媒（高沸点有機溶媒及び低沸点有機溶媒）に対する溶解性が良好で、形成された色素画像の色再現性に対して優れた堅牢性を有するカブラーを含有するカラー感光材料、安価な原料から容易に高収率、かつ、再現性が良い優れたカブラーの製造方法及び充分な発色色素濃度が得られ、なおかつ形成される発色色素の分光吸収特性が良好で、しかも高濃度域でも良好な分光吸収特性を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料用色素を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】例示化合物8-9の吸収スペクトルの図を表す。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 09 B 57/00

G 03 C 7/38

識別記号

F I

(参考)

C 09 B 57/00

L

G 03 C 7/38

(72)発明者 陳 ▲ヅ▼流
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

Fターム(参考) 2H016 BE00 BE01 BE02 BF06 BF08
BG02
4C050 AA01 BB06 CC05 EE04 FF03
GG02 HH01 HH04
4H056 EA16 FA05